

PAT-NO: JP402008803A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02008803 A
TITLE: POLYMER CLAD FOR OPTICAL FIBER WAVEGUIDE
PUBN-DATE: January 12, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HULME-LOWE, ALAN G
DODDS, ALISTAIR S
BABIRAD, STEFAN A
SAVU, PATRICIA M

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01061975

APPL-DATE: March 14, 1989

INT-CL (IPC): G02B006/00, B05C003/12 , C03C025/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve adhesiveness to glass by curing or crosslinking a compsn. for a clad contg. a fluorinated monoacrylate, a multifunctional crosslinkable acrylate, an optical initiator and less than a specified amt. of mono- or multifunctional thiol.

CONSTITUTION: An optical fiber is dip-coated with a compsn. for a clad contg. 40-95wt.% fluorinated acrylate, 2-35wt.% multifunctional crosslinkable acrylate, 0.5-20 pts.wt. optical initiator and <0.3wt.% mono- or multifunctional thiol and the compsn. is immediately cured or crosslinked by photopolymn. by irradiation with UV. The adhesiveness of the resultant clad

to the glass is improved. When an adhesion improver such as acrylsilane is used, it is incorporated into the entire matrix and adhesion can further be accelerated.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO

⑫ 公開特許公報(A)

平2-8803

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月12日

G 02 B 6/00

3 8 6

7036-2H

B 05 C 3/12

7258-4F

C 03 C 25/02

A

8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバー導波路用ポリマークラッド

⑯ 特 願 平1-61975

⑰ 出 願 平1(1989)3月14日

優先権主張 ⑱1988年3月15日⑲イギリス(GB)⑳8806137

⑳ 発 明 者 アラン ジョージ フ イギリス国エセックス, ハーロウ, ザ ビナクルズ(番地なし), ミネソタ 3エム リサーチ リミテッド気付

㉑ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファ クチュアリング カン パニー
アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター(番地なし)㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
最終頁に続く

明 細 書

お よ び

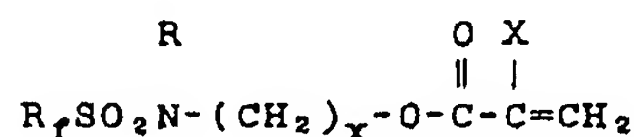
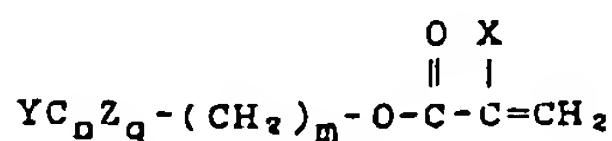
1. 発 明 の 名 称

光ファイバー導波路用ポリマークラッド

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) コアより小さい屈折率を有するクラッドで被覆されたコアからなる光ファイバーであつて、クラッド用組成物がフッ素化モノアクリレート、2官能性以上の多官能性の交叉結合性アクリレート、および光開始剤を含んでおり、場合によつては、フッ素化モノアクリレートとも交叉結合性アクリレートとも異なるビニル官能基を有する接着向上剤を含んでいてもよく、また場合によつては、熱安定剤/酸化防止剤を含んでいてもよく、かつ前記組成物が0.3重量%以上のモノ-または多-官能性チオールを含まず、そして硬化または交叉結合されたことを特徴とする、前記光ファイバー。

(2) フッ素化アクリレートが一般式



(式中、

YはH、F、またはClを表わし、

ZはH、F、またはClを表わし、

XはH、または炭素原子1~5個のアルキル基を表わし、

nは2~12の整数であり、

qは4~24の整数であり、

mは0、1、または2であり、

Rは炭素原子1~5個のアルキル基を表わし、

R_fはフルオロ脂肪族基を表わし、そして

xは1または2であり、

但し、Zに関しては、基C_nZ_qの中の炭素原子2個毎に水素または塩素原子が1個より多く存在しないことを条件とする)

の化合物から選択される、請求項(1)記載の光ファイバー。

(3) クラッド用組成物がモノ-または多-官能性チオールを含有していない、請求項(1)または(2)記載の光ファイバー。

(4) コアが溶融シリカであり、そしてクラッドの屈折率がコアの屈折率よりも少なくとも0.03単位は小さい、請求項(1)~(3)いずれか一項記載の光ファイバー。

3. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は光ファイバーに関し、特に、ポリマークラッド(polymer cladding)で被覆されたガラスコアからなる光ファイバーに関する。

発明の背景

情報伝送手段としての光ファイバーの使用には広く関心が寄せられている。ガラスファイバーまたはプラスチックファイバーによつて導かれた変調光ビームを使用する情報伝達は遠距離通信や、電算機の連結およびデータベース用などを含む多数の分野に利用されている。ファイバーオプティック結合を使用することの利点は電気信号を運ぶ

きた。しかしながら、溶剤被覆は所望の厚さが得られるまでファイバーを数回被覆する必要があるという欠点を有しており、しかも高固形分溶液を取り扱わなければならない、それは被覆の泡立ちという付随する問題をかかえこむ。さらに、溶剤の蒸発による環境汚染という問題も付随する。

被覆後に加熱または紫外線照射によつて迅速に硬化する交叉結合性ポリマーの被覆性組成物が使用されてきた。かかる組成物の例は米国特許第4099837号、第4125644号、および第4511209号に開示されている。

英国特許第1262526号には、中実の透明基材(例えば、熱可塑性材料)からなる光学素子(例えば、レンズ、ビューアパーチャータなど)の上に、その基材の0.02単位以内の屈折率を有するフッ素含有透明熱硬化有機重合体を被覆したものが開示されている。この重合体は少なくとも一方の単量体が多官能性である無フッ素アクリル単量体と含フッ素アクリル単量体とから生成される。開示されている具体的な被覆性組成物は無フッ素

金属線に比べて非常に高い情報担持容量を有すること及び外部干渉から自由であることである。

光ファイバーはコア(一般に、溶融シリカのような無機ガラスまたは合成樹脂)と、そのコアより小さい屈折率を有する材料のクラッドとからなり、クラッドは光エネルギーを閉じ込めて全内部反射によつてコア中を伝搬させる。溶融シリカの屈折率は室温で1.458であり、そしてこの値未満の屈折率を有する限られた範囲の材料が存在する。伝搬効率はコアとの屈折率の差が増加すると増加する。クラッドの屈折率はコアの屈折率より少なくとも0.03単位小さくあるべきであり、好ましくは少なくとも0.05単位小さくあるべきである。

従来のクラッド材としては、ダイからの溶融押出によつて光ファイバー上に被覆される熱可塑性ポリマーがある。この被覆法は薄い被覆を得ることが難しいという欠点に悩まされており、この被膜はシリカコアにしつかり結合しない傾向がある。その他のポリマーも溶剤被覆によつて利用されて

アクリル単量体少なくとも70重量%を利用して

いる。
米国特許第4511209号には、プラスチッククラッドシリカ光ファイバー用のクラッド用組成物が開示されており、それは

組成物の50重量%超を構成する、屈折率1.38未満の高フッ素化モノ官能性アクリレート、

交叉結合剤として作用する3官能性以上の多官能性アクリレート、

相乗剤として機能するモノ-または多-官能性チオール、好ましくは、チオール含有シラン例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、および

光開始剤
からなる。

このクラッド用組成物をファイバー上に浸漬被覆または噴霧被覆し、そして紫外線照射して被膜を硬化する。得られたハードクラッド光ファイバーはしばしば10dB/Km以下の減衰値を有し、そしてシリコンクラッド光ファイバーより優れ

た温度挙動を示す。

発明の開示

本発明は光ファイバー用の代替クラッド用配合物を提供するものである。

本発明によれば、コアより小さい屈折率を有するクラッドで被覆されたコアからなる光ファイバーであつて、そのクラッド用組成物がフッ素化モノアクリレート、2官能性以上の多官能性の交叉結合性アクリレート、および光開始剤を含み、

0.3重量%以上のモノ-または多-官能性チオールを含まず、そして硬化または交叉結合されたことを特徴とする、前記光ファイバーが提供される。

また、本発明によれば、フッ素化アクリレート

40～95重量%、2官能性以上の多官能性の交叉結合性アクリレート2～35重量%、および光開始剤0.5～20重量%を含み、モノ-または多-官能性チオールを0.3重量%以上含まない光ファイバー用クラッド用組成物が提供される。本発明のクラッド用組成物は浸漬被覆によつて容易に適用可能であり、そして紫外線照射によつて直ち

に硬化される。例えばアクリルシランが使用された場合には、マトリックス全体に接着向上剤が組み込まれ、それによつて有意に接着が促進される。

本発明の組成物の中に使用されるフッ素化モノアクリレートは重合性ビニル基を1個有する。用語「アクリレート」は包括的な意味で使用されており、アクリル酸の誘導体ばかりでなく、メタクリル酸およびその他の変性アクリル酸の誘導体も包含する。

フッ素化モノアクリレートはC-F結合が最低3個以上存在するか又はC-H結合の25%がC-F結合で置き換えられているフルオロ脂肪族基を有する。

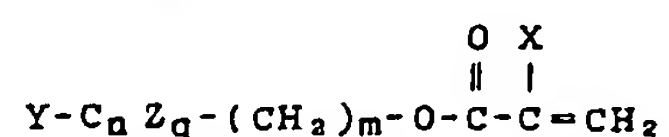
フルオロ脂肪族基は一般にフッ素化された、好ましくは飽和の、1価の、非芳香族の、少なくとも炭素原子2個の脂肪族基である。鎖は直鎖であつてもよいし、枝分れ鎖であつてもよいし、また十分に大きい場合には環状であつてもよく、そして炭素原子にのみ結合している酸素原子または窒素原子が介在していてもよい。完全フッ素化基が

に光重合されて硬化または交叉結合することができ、それによつて、従来のものと均等なまたはしばしばそれより優れた性質を有する光ファイバーを提供する。特に、本発明のクラッド用組成物のガラスに対する接着性は米国特許第4511209号の組成物のそれよりも優れている。本発明の配合物がさらに別のビニル官能化成分例えば(メタ)アクリルシランや(メタ)アクリル酸を含む場合には、ガラスに対する接着性はさらに増大する。

本発明のクラッド用組成物はチオール相乗剤を必要としないという点で米国特許第4511209号とは異なる。相乗剤の機能は定義されていないが、適する化合物は α -メルカプトプロピルトリメトキシシランのタイプのものであるとして同定されている。これ等化合物の最もそれらしい機能は重合体鎖をメルカプト官能基に連鎖移動させ、それからシランを介して重合体をコア表面に結合させることである。これは重合体鎖の末端にのみ付着したシラン基を有する重合体マトリックスをもたらす。本発明の組成物においては、接着向上

好ましいが、フッ素化脂肪族基の中の置換基として水素または塩素が存在していてもよい；一般に、この基の中にはこれ等原子のどちらかが炭素原子2個毎に1個より多くは存在しない。好ましくは、基は末端ペルフルオロメチル基を含有している。好ましくは、フッ素化脂肪族基は炭素原子20個以下のものである。より好ましくは、フッ素化脂肪族基はペルフルオロヘキシルまたはペルフルオロペンチルのような脂環式である。フッ素化脂環式基の存在は非環式組成物に比べて熱および酸化による劣化プロセスが遅延される予想外の利点を有する強靱な硬化被覆組成物をもたらす。こうして得られたクラッド被覆ファイバーは被膜の光学的明澄性および無色性を犠牲にすることなく、広範囲の操作温度で使用することが可能である。

本発明に使用される代表的なフッ素化モノアクリレートは一般的



(式中、

YはH、F、またはClを表わし、
ZはH、F、またはClを表わし、
XはH、またはアルキル基好ましくはCH₃を表わし、

nは2～12の整数であり、
qは4～24の整数であり、
mは0、1、または2であり、

但し、Zに関しては、基C_nZ_qの中の炭素原子2個毎に水素または塩素原子が1個より多く存在しないことを条件とする）を有する。

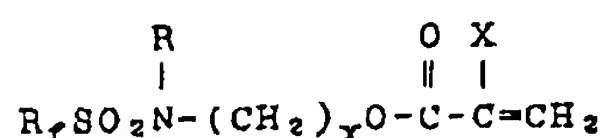
かかる化合物の具体例は

1,1-ジヒドロペルフルオロシクロヘキサンカルビノールアクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロシクロヘキサンカルビノールメタクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロシクロペンタンカルビノールアクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロシクロペンタンカルビノールメタクリレート、



式中、

Xは上記定義通りであり、

R_fはフルオロ脂肪族基、好ましくは、

C_yF_{2y+1}（但し、yは3～12の整数である）を表わし、

Rはアルキル基（好ましくは炭素原子1～5個）を表わし、そして

xは1または2である。

かかる化合物の具体例は

2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート、

2-(N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルメタクリレート、

2-(N-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミド)エチルアクリレート。

2種類以上のフッ素化モノアクリレートの混合物が使用されてもよい。

本発明に使用される多官能性交叉結合性アクリ

1,1-ジヒドロペルフルオロ-オクチルアクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロ-オクチルメタクリレート、

1,1-ジヒドロペルフルオロ-ブチルアクリレート、

1H,1H,5H-オクタフルオロ-ペンチルアクリレート、

1H,1H,11H-エイコサフルオロ-ウンデシルアクリレート、

ヘキサフルオロ-イソプロピルアクリレート、および

1H,1H-ペルフルオロペンチルアクリレート

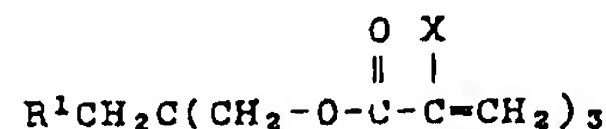
などである。

アクリレートはフルオロ脂肪族基以外のところにはその他の原子（例えば、硫黄や窒素）を有していてもよい。

例えば、下記一般式のフッ素化モノアクリレートが使用されてもよい：

レートは少なくとも2官能性、好ましくは3官能性以上である。この化合物は一般に600未満の分子量を有する。

代表的な3官能性または4官能性アクリレートは一般式



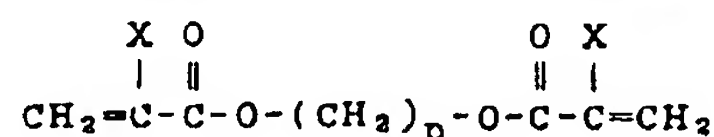
〔式中、

Xは上記定義通りであり、そして

R¹はアルキル基（一般に炭素原子1～5個のアルキル基、例えばメチル）、ヒドロキシ、または-O-COC(X)CH₂（但し、Xは上記定義通りである）を表わす〕

を有する。

適する2官能性アクリレートは一般式



〔式中、

各Xは上記定義通りであり、

pは3～8の整数である）

のものである。

交叉結合性アクリレートの例は

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、

1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、

1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、

1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、

ペンタエリトリトールテトラ(メタ)アクリレート、

ペンタエリトリトールトリ(メタ)アクリレート、

ジペンタエリトリトールペンタ(メタ)アクリレート、および

ヒダントインヘキサアクリレート

などである。

交叉結合性アクリレートの混合物が使用されてもよい。

光開始剤 0.5~10 重量%

これ等三成分に加えて、この組成物は好ましくは、接着向上剤(例えば、ビニル官能基を有するがフッ素化モノアクリレートおよび交叉結合性アクリレートとは異なる化合物)を含有する。

接着向上剤は重合性ビニル基1個を有しており、メタアクリレート、好ましくはアクリレートシランであつてもよく、例えば、3-トリ(メタ)エトキシ-シリルプロピル(メタ)アクリレートである。代わりに、アクリル酸またはメタクリル酸が接着向上剤として使用されてもよい。

接着向上剤は接着向上剤を欠くクラッド用組成物に比べて少なくとも10%、一般に少なくとも20%は、シリカに対するクラッド用組成物の結合強度を増大させる。一般に、接着向上剤の濃度が増大すると、接着性が改善される。しかしながら、フッ素化されていない材料の割合が増加すると、クラッド材料の屈折率も高くなり、望ましくない。従つて、妥協されなければならず、接着向上剤が組成物の1~25重量%、好ましくは2~

光開始剤は公知の光開始剤のいずれから成つてもよく、例えば、ヒドロキシアセトフェノン系光開始剤である。光開始剤の例はチバ・ガイギー社から、商標 Irgacure 651、Irgacure 500、Irgacure 184 の名称で商業的に入手できるもの、およびメルク社から商標 Darocur 1173 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン) および Darocur 1116 (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-イソプロピルフェニル)-1-プロパノン) の名称で商業的に入手できるものである。

一般に、適するクラッド用組成物は下記配合を有する：

| | |
|--------------|------------|
| フッ素化モノアクリレート | 50~95 重量% |
| 交叉結合性アクリレート | 2~35 重量% |
| 光開始剤 | 0.5~20 重量% |

好ましくは、これ等成分は下記範囲内にあるように選択される：

| | |
|--------------|-----------|
| フッ素化モノアクリレート | 75~95 重量% |
| 交叉結合性アクリレート | 2~10 重量% |

15重量%の範囲で存在すると、最良の結果が得られた。

クラッド用組成物はさらに熱安定剤/酸化防止剤を含んでいてもよい。低損失光ファイバーは厳しい低温/高温サイクル試験を合格しなければならない。光ファイバーを-65℃に4時間維持し、そしてdB/Kmで表わされる損失の関数として監視する。それから、ファイバーを2時間かけて室温にもどし、その後、+125℃に4時間保つ。再び、2時間かけて温度を周囲温度にもどし、そして光ファイバーの損失を記録する。1種以上の熱安定剤/酸化防止剤がクラッド用組成物に対して5重量%まで、一般には0.001%~5%、好ましくは0.01~1%存在すると、低温/高温サイクル試験に対して安定性が改善される。適する安定剤/酸化防止剤は低溶解ヒンダードフェノールおよびチオエステルなどである。具体例は商標 Ultrinox 226 の名称で商業的に入手できる、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、商標 Irganox 1076 の名称で商業的に入手でき

るオクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート、商標 Isonox 132 または Vanox 1320 の名称で商業的に入手できる2,6-ジ-tert-ブチル-4-sec-ブチルフェノール、および商標 Cyanox LTDP の名称で商業的に入手できるジラウリルチオジプロピオネートなどである。チオエステルとヒンダードフェノールの組み合わせは特に有効であることが立証された。

本発明の光ファイバーのコアは好ましくは無機ガラス、より好ましくは溶融シリカから形成される。

クラッド用組成物はコアの屈折率より小さい、好ましくはコアの屈折率より少なくとも0.03単位小さい、より好ましくは少なくとも0.05単位小さい屈折率を与えるように選択される。

本発明の光ファイバーは本発明のクラッド用組成物を使用して従来の技法によつて製造することができる。

本発明の光ファイバーは公知の光ファイバーの

ようにさらに保護層を有していてもよい。例えば、フルオロポリマー〔例えば、コポリ(エチレン-テトラフルオロエチレン)〕の保護被覆はクラッドファイバーをフルオロポリマーの溶融体中に通すことによつて押出として被覆できる。適するフルオロポリマーはデュポン社から商標 Tefzel 210 の名称で商業的に入手できる。

第1図は本発明のクラッド被覆された光ファイバーを製造するのに適する装置を示す。

ガラスファイバー2は標準ガラス線引塔(drawing tower)の上の炉6の中に保持された純粋なガラスプリフォーム4から線引される。塔はクラッド用組成物を収容しているコーティングカップ8とメタリングダイ10とからなるコーティングステーションを備えている。被覆されたファイバーは直ちに紫外線硬化ステーション12の中を通過し、そこで光重合され、それから冷却されて巻取スプール14に巻取られる。代表的なファイバーは全体直径200μmおよびクラッド厚さ10μmを有する。

次に本発明を実施例によつて説明する。

実施例においては、下記成分が使用された：

モノアクリレートA： 2-(N-エチルペルフルオロ-オクタンスルホンアミド)エチルアクリレート(3M社から商業的に入手可能)、エタノールで抽出することによつて精製されている

モノアクリレートB： 1,1-ジヒドロペルフルオロ-オクチルアクリレート(3M社から商業的に入手可能)

TMPTMA： トリメチロールプロパントリメタクリレート

HHA： ヒダントインヘキサアクリレート(3M社から商業的に入手可能)

HDDA： ヘキサンジオールジアクリレート

アクリレートシラン： 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート

IG 651： Irgacure 651(チバガイギー社から商業的に入手可能)(ベンジルジメチルケタール)

IG 500： Irgacure 500(チバガイギー社から商業的に入手可能)

IG 184： Irgacure 184(チバガイギー社から商業的に入手可能)

チオール相乗剤： γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

ULTRANOX： ボルグワーナーケミカルズ社から商業的に入手可能

CYNOX LTDP： A.M. シナノイド社から商業的に入手可能

DAROCUR 1116： E.M. インダストリーズ社から入手可能

IRGANOX 1076： チバガイギー社から入手可能

実施例1

下記成分を混合することによつてクラッド用組成物を調製した：

| | |
|-----------|-------|
| モノアクリレートA | 92重量% |
| TMPTMA | 4重量% |
| IG 651 | 4重量% |

全体直径200μmおよびクラッド厚さ10μm

を有する被覆された熔融シリカの光ファイバーを製造するように第1図を参考に記述された上記技法によつて被覆ファイバーを製造した。

被覆ファイバーはレーザープレシジョンコーポレーションから商業的に入手できる Photon Tektronix TM 506 スペクトロフォトメーターを使用して試験され、そして812 nmで4.8 dB/Kmの減衰値が記録された。米国特許第4511209号に従う商業的に入手できる光ファイバーが同一条件で試験され、そして6.2 dB/Kmの減衰値を記録した。

実施例2～9

米国特許第4511209号のファイバーとの比較

第1表に報告されている配合物を調製した：

第1表(重量部)

| 実施例 | モノアクリレートA | モノアクリレートB | TMPTMA | IO651 | チオールシラン | アクリン酸 | アクリレート |
|-----|-----------|-----------|--------|-------|---------|-------|--------|
| 2 | 944 | - | 44 | 54 | - | - | - |
| 3 | 890 | - | 44 | 54 | 60 | - | - |
| 4 | 888 | - | 44 | 56 | - | 58 | - |
| 5 | 910 | - | 44 | 56 | - | - | 56 |
| 6 | - | 935 | 58 | 41 | - | - | - |
| 7 | - | 874 | 56 | 41 | - | - | 43 |
| 8 | - | 873 | 58 | 41 | - | - | - |
| 9 | - | 880 | 56 | 41 | - | - | - |

未硬化配合物の屈折率を測定した。ガラスに対する硬化配合物の接着性をドラッグ試験によつて測定した。

ドラッグ試験は次のように行われる：まず、試験されるべき配合物を大きなガラススライドに被覆する。この被覆物に対角線の多数の線で切り目を入れ、そして被覆物に荷重付き針を適用する。被覆物上の針を引つ張る。線の半分が剥がされたときの針に適用された荷重をグラムで記録し、接着性の尺度とする。

ナトリウムD線波長に於ける未硬化未交叉結合配合物の屈折率および接着性の値が第2表に報告されている。

第2表

| 実施例 | 接着性 | 屈折率 |
|-----|------|-------|
| 2 | 240 | 1.393 |
| 3 | <160 | 1.397 |
| 4 | >800 | 1.397 |
| 5 | 720 | 1.396 |
| 6 | 240 | |
| 7 | 400 | |
| 8 | 800 | |
| 9 | 160 | |

実施例2～5は三成分系の屈折率が比較配合物のそれよりも小さいことを示している。さらに、三成分系および接着向上剤を添加された系のガラス接着性はチオールシラン含有配合物のそれよりも大きかつた。

モノアクリレートB(実施例6～9)を使用した被覆物はモノアクリレートAを使用したものよりも実質的にはるかに脆かつた。

実施例10～13

接着性に対するフッ素化アクリレートの効果の比較

第3表に報告されている配合物を調製し、そして屈折率および接着性の測定を実施例2のように行つた。

第 3 表

| 実施例 | モノアクリレート B | モノアクリレート A | TMPTMA | IG651 | 接着性 | 屈折率 |
|-----|------------|------------|--------|-------|------|-------|
| 10 | 928 | - | 57 | 40 | 240 | 1.356 |
| 11 | - | 927 | 54 | 44 | 640 | 1.392 |
| 12 | 922 | - | 49 | 41 | <160 | 測定せず |
| 13 | - | 946 | 51 | 44 | 720 | 測定せず |

これ等結果はフルオロオクチルスルホンアミドアクリレート単量体が有利な接着特性を示すことを意味している。

実施例 14 ~ 16

接着性に対する光開始剤選択の効果の比較

第4表に報告されている配合物を使用してガラススライドを被覆した。これ等配合物の接着特性

を実施例2のように測定した。

第 4 表

| 実施例 | モノアクリレート A | TMPTMA | アクリルシラン | IG651 | IG500 | IG184 | 接着性 |
|-----|------------|--------|---------|-------|-------|-------|------|
| 14 | 734 | 116 | 103 | 115 | - | - | 1040 |
| 15 | 705 | 103 | 108 | - | 109 | - | 720 |
| 16 | 701 | 126 | 114 | - | - | 100 | 800 |

これ等市販の光開始剤は全て許容できるレベルの硬化を行つた。

実施例 18 ~ 23

接着性に対する交叉結合剤選択の効果の比較

第5表に報告されている配合物を使用してガラススライドを被覆した。これ等配合物の接着性を実施例2のように測定した。

第 5 表

| 実施例 | モノアクリレート A | IG651 | アクリレートシラン | TMPTMA | HHA | HDDA | 接着性 |
|-----|------------|-------|-----------|--------|-----|------|------|
| 18 | 704 | 60 | 101 | 101 | - | - | 1040 |
| 19 | 696 | 61 | 103 | 50 | - | - | 1200 |
| 20 | 715 | 60 | 105 | - | 114 | - | (a) |
| 21 | 722 | 62 | 101 | - | 62 | - | 1200 |
| 22 | 696 | 63 | 108 | - | - | 104 | 800 |
| 23 | 702 | 61 | 100 | - | - | 51 | 720 |

(a) 非常に悪い品質の被覆物で、ばらついた結果に繋がつた。

実施例 24

接着性に対するアクリルシラン濃度の効果

モノアクリレート A と、IG651 と、TMPTMA との、92:4:4 の重量比からなる配合物に、アクリレートシランを下記割合で添加した。ガラスに対する接着性を実施例2のように測定した。

| アクリレートシラン重量% | 接着性 |
|--------------|--------|
| 0 | 240 |
| 1 | 200 |
| 2.4 | 640 |
| 5 | 480 |
| 6 | 640 |
| 7.5 | 640 |
| 11 | 800 |
| 14 | 1040 |
| 19 | 800 |
| 22.5 | 1040 |
| 30 | >>1040 |

1% を超すアクリレートシランの量はコアクト接着に有益であることがわかる。

実施例 25 ~ 28

米国特許第 4511209 号のファイバーとの比較

下記クラッド用組成物を使用して実施例 1 のように光ファイバーを作製した:

| 実施例 | モノアクリレート A | IG651 | TMPTMA | アクリル酸 | アクリレートシラン | チオール相乗剤 |
|-------------------|------------|-------|--------|-------|-----------|---------|
| 25 | 88 | 4 | 4 | - | 4 | - |
| 26 | 88 | 4 | 4 | 4 | - | - |
| 27 | 88 | 4 | 4 | - | - | 4 |
| 28 ⁽¹⁾ | 72.1 | 0.9 | 23.3 | - | - | 3.7 |

(1) 米国特許第 4511209 号の第 3 表、実施例 14

820 nm に於ける比較減衰

| 実施例 | 減衰 dB/Km |
|-----|----------|
| 25 | 22 |
| 26 | 11.9 |
| 27 | 114 |
| 28 | 48.4 |

従来のチオール相乗剤の存在は本発明のクラッド

| | |
|--------------|-----|
| アクリレートシラン | 2 |
| IG 651 | 4 |
| Ultrinox 226 | 0.5 |

+ 125 °C に於ける熱サイクル後に、このファイバーは 7 dB/Km の永久損失ダメージを示した。一方、熱安定剤 Ultrinox 226 を除いた同一クラッド配合を有するファイバーは 10 ~ 14 dB/Km を示した。

実施例 30

2 種類の熱安定剤の組み合わせ

下記クラッド用配合物を使用して実施例 1 のように光ファイバーを作製した。

| | 重量% |
|--------------|-------|
| モノアクリレート A | 82.25 |
| TMPTA | 10 |
| アクリレートシラン | 5 |
| Darocur 1116 | 2 |
| Cyanox LTDP | 0.5 |
| Irganox 1076 | 0.25 |

硬化後、このクラッドファイバーは通常の方法

ド用組成物より小さい減衰をもたらさない。

0.5 インチ (12.8 mm) オーバーラップのラップ引裂試験による接着性の比較

| 実施例 | 硬化直後 | 24 時間後 | 変化% |
|-----|-------|--------|------|
| 25 | 100.3 | 108.4 | 8.0 |
| 26 | 123.7 | 178.2 | 44.0 |
| 28 | 66.6 | 71.1 | 6.7 |

アクリル酸またはアクリレートシランを含有する実施例 25 および 26 のクラッドの対シリカ接着性はチオール相乗剤を含有する実施例 28 のクラッドよりもかなり改善されている。改善は特に時間の経過と共に明らかになる。

実施例 29

熱安定剤の添加

下記配合のクラッド用組成物を使用して実施例 1 のように光ファイバーを作製した:

| | 重量% |
|------------|------|
| モノアクリレート A | 88.5 |
| TMPTA | 5 |

で Teifzel 210 を押出被覆された。得られたこの被覆被覆光ファイバーの永久損失ダメージは + 125 °C で 4 時間アニール後に 1.1 dB/Km であった。

実施例 31

下記成分を混合することによつてクラッド用組成物を調製した:

| | |
|--|--------|
| 1, 1 - ジヒドロペルフルオロシクロヘキサンカルビノールアクリレート | 88 重量% |
| 2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオールトリアクリレート | 5 重量% |
| 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート | 5 重量% |
| Darocur 1173 | 2 重量% |

実施例 1 の手順を使用して被覆ファイバーを作製し、そして評価した。820 nm に於ける減衰値 5.73 dB/Km が記録された。硬化後、このクラッド被覆ファイバーは通常の方法で Teifzel 210 を押出被覆されて、820 nm に於ける減衰損失が 6.23 dB/Km である被覆被覆光ファイバーを

もたらした。Tefzel 緩衝被覆ファイバーの熱安定性は 125°C に 4 時間保つた後に評価され、そしてそれは 10.58 dB/Km と記録された。

この実施例に使用された 1, 1-ジヒドロペルフルオロシクロヘキサンカルビノールアクリレートは D. W. Coddling 等の論文、Journal of Polymer Science, 15, 518 (1955) に開示されている手法に従つて、但し、装填物がトリフルオロ無水酢酸 210 g 、アクリル酸 79.8 g 、ペルフルオロシクロヘキシルメチロール 250 g 、および禁止剤としてのフェナチアジン 0.1 g であり、この反応混合物が反応鎮静後にさらに 2 時間撹拌され、そして生成物が減圧蒸留によつて精製されることで、製造された。

この実施例で作製された Tefzel 被覆クラッドファイバーと、エンサイン-ビックフォード (Ensign-Bickford) (CT 州シムズバリー在) から販売されている商業的に入手可能なハードクラッドシリカファイバーとを比較した。両ファイバーとも 125°C に 4 時間保たれた。本発明のフ

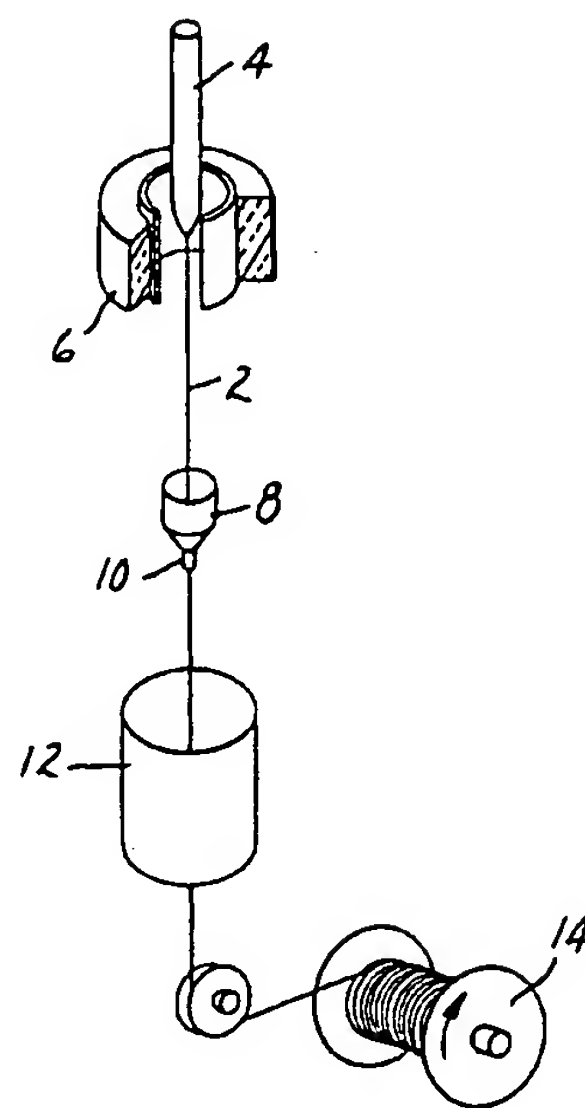
アイバーは無色透明であり、 600 nm に於ける減衰増加が認められなかつたが、エンサイン-ビックフォードのファイバーは黄色に着色し、そして 600 nm に於いて 120 dB/Km の減衰増加を示した。「透明」とは、クラッド被覆ファイバーが光学顕微鏡で (例えば、 100 倍で) 観察されたときに、ファイバーの下に物体、例えば、ファイバーを通して明瞭に認められることができるように、可視光を透過する性質を有することを意味する。

このクラッド被覆ファイバーのさらに改善された性質は実施例 30 に示されているように配合物中に酸化防止剤/熱安定剤を含有することによつて実現できる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のクラッド被覆光ファイバーを製造するのに適する装置を示す。

代理人 浅 村 皓



第 1 図

第1頁の続き

優先権主張

③1988年10月31日③イギリス(GB)③8825400.8

⑦発明者

アリステアー スチュ
アート ドツズ イギリス国エセックス, ハーロウ, ザ ビナクルズ (番地なし), ミネソタ 3エム リサーチ リミテッド気付

⑦発明者

ステファン アラン
バビラッド アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター (番地なし)

⑦発明者

バトリシア マリー
サブ アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター (番地なし)